

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **04146189 A**(43) Date of publication of application: **20 . 05 . 92**

(51) Int. Cl

**B41M 5/26**(21) Application number: **02270709**(22) Date of filing: **09 . 10 . 90**(71) Applicant: **PIONEER ELECTRON CORP**

(72) Inventor:  
**YANAGISAWA SHUICHI**  
**SAKAI TATSURO**  
**CHUMA TAKASHI**  
**ARAKI YASUSHI**  
**MATSUI FUMIO**

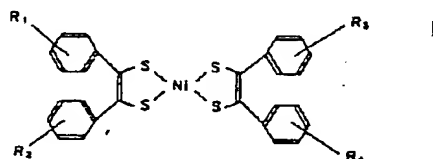
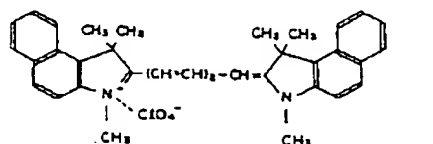
**(54) OPTICAL RECORDING MEDIUM**

(57) Abstract:

**PURPOSE:** To obtain an optical recording medium having reflectance high enough to satisfy CD regulations and excellent durability against optical degradation by adding specific cyanine pigment and quencher into a light absorbing layer.

**CONSTITUTION:** Pigment to be added into a light absorbing layer includes a cyanine pigment shown by the structural formula and a quencher shown by a general formula (where,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  are hydrogens or substituents). They are dissolved into solutions of 1,2-dichloroethane, respectively, and applied onto a polyolefin substrate.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&amp;Japio



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-146189

⑬ Int. Cl.<sup>9</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)5月20日

B 41 M 5/26

8305-2H B 41 M 5/26

Y

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 光記録媒体

⑯ 特 願 平2-270709

⑰ 出 願 平2(1990)10月9日

⑱ 発 明 者 柳 沢 秀 一 埼玉県入間郡鶴ヶ島町富士見6丁目1番1号 バイオニア株式会社総合研究所内

⑲ 発 明 者 酒 井 達 郎 埼玉県入間郡鶴ヶ島町富士見6丁目1番1号 バイオニア株式会社総合研究所内

⑳ 発 明 者 中 馬 隆 埼玉県入間郡鶴ヶ島町富士見6丁目1番1号 バイオニア株式会社総合研究所内

㉑ 発 明 者 荒 木 泰 志 埼玉県入間郡鶴ヶ島町富士見6丁目1番1号 バイオニア株式会社総合研究所内

㉒ 出 願 人 バイオニア株式会社 東京都目黒区目黒1丁目4番1号

㉓ 代 理 人 弁理士 石川 泰男 外1名

最終頁に続く

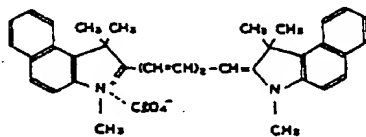
## 明 細 書

### 1. 発明の名称

光記録媒体

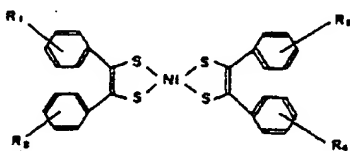
### 2. 特許請求の範囲

光透過性基板の上に光吸収層を有し、該光吸収層の上に光反射層を有する光記録媒体において、前記光吸収層は、下記構造式



で表されるシアニン系色素と、

下記一般式



で表されるクエンチャ(式中R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>はそれぞれ水素または置換基を表わす)を含むことを特徴とする光記録媒体。

### 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、書き込み可能な光記録媒体、特に光透過性の基板の上に光吸収層と光反射層を有する光記録媒体に関する。

〔従来の技術〕

従来、いわゆる書き込み可能な光記録媒体の記録膜には例えば、シアニン系、フタロシアニン系などの有機色素が用いられていることは一般に良く知られている。

そして、このような光記録媒体の書き込み方法としては、記録膜の微小面積にレーザービームを集光させ、それを熱エネルギーに変換し、記録膜の性状を変えて(ビット形成)行っている。この記録膜の性状変化を円滑に行うために、媒体の構成は基板上に記録膜を設層したものを2枚用意し、記

録膜を対向して配置したいわゆるエアースاندイッチ構造とされることが一般的である。

このようなタイプの光記録媒体に用いられる書き込み用のレーザービームは、透明基板側から照射され、記録膜の中に光取り可能なビットを形成する。記録されたデータを再生するための読取り用のレーザービームは、書き込み用のそれに比べ弱い出力であり、ビットが形成された部分と、そうでない部分のコントラストは電気信号として読み取られる。

一方、上記媒体とは異なり予めすでにデータが記録されているいわゆるROM (read only memory) タイプの媒体も存在し、音声記録と情報処理の分野で広く実用化されている。そして、このものには上記のごとく書き込み可能な記録膜が存在しない。すなわち、再生されるべくデータに相当するプリビット、プリグループはすでにプラスチック基板の上にプレス成形によって形成され、この上にAu、Ag、Cu、Al等の金属からなる反射層が形成され、さらにこの上に保護層が形

成されている。このROMタイプの典型的な媒体は、いわゆるCDと呼ばれるコンパクトディスクである。このCDの記録と読み取りの信号の仕様は規格化されており、この規格に準じて、CDの再生装置がコンパクトディスクプレーヤー (CDプレーヤー) として広く使われている。

ところで、前記書き込み可能な光記録媒体は、レーザービームを用いる点においてはCDと同様であり、また、媒体の形態もディスク形状をなしている点においてはCDと同様である。それゆえ、CD仕様の規格に適合し、CDプレーヤーにそのまま使える書き込み可能な媒体の開発が強く要望されている。

〔発明が解決しようとする課題〕

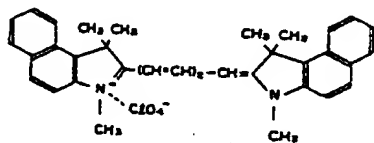
しかしながら、従来の書き込み可能な媒体のエアースاندイッチ構造をやめて、単に、従来の記録膜の上に光反射層を設けただけではレーザービームの反射率および変調度がCD規格を満足するまでには大きくとれない。また、光劣化に対する耐久性も要求される。

このような実情に鑑み本発明は創案されたものであって、その目的は、CD規格に合うように高い反射率がとれ、十分な変調度を有し、しかも光劣化に対する耐久性も優れる書き込み可能な光記録媒体を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

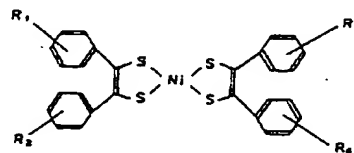
上記課題を解決するため本発明の光記録媒体は、光透過性基板の上に光吸収層を有し、該光吸収層の上に光反射層を有する光記録媒体において、

前記光吸収層は、下記構造式



で表されるシアニン系色素と、

下記一般式



で表されるクエンチン (式中  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  はそれぞれ水素または置換基を要す) を含有するように構成した。

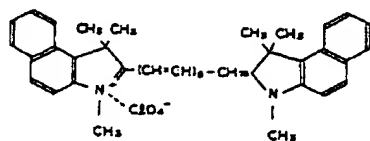
本発明の光記録媒体の一部を切り欠いた概略斜視図が第1図に示される。

本発明の光記録媒体1は、光透過性基板11の上に光吸収層12が設けられ、この光吸収層12の上に光反射層13が設けられ、この光反射層13の上に保護層14が設けられる。

光透過性基板11は、生産性向上の観点から、いわゆる射出成形樹脂基板を用いることが好ましく、このものは、例えば、ポリオレフィン樹脂、ポリカーボネート樹脂 (PC)、ポリメタクリル酸メチル樹脂 (PMMA) 等の透明材料から形成

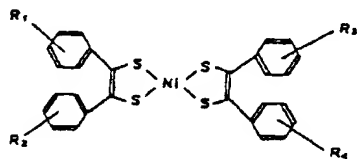
される。中でも特にポリオレフィン樹脂が耐溶媒性の観点から好ましい。このような基板11の厚さは1.0～1.5mm程度とされる。

このような基板11の上には、光吸収層12が成膜され、この光吸収層12には下記構造式で表されるシアニン系色素が含有される。



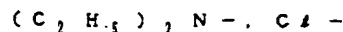
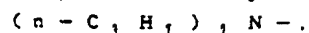
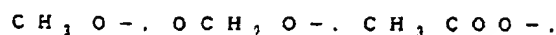
さらに、本発明の光吸収層12には下記一般式【I】で示されるクエンチャが含有される。

一般式【I】



式【I】において $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ はそれぞれ、水素またはこれに代わる置換基を表わす。

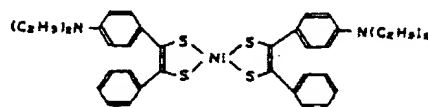
置換基としては、



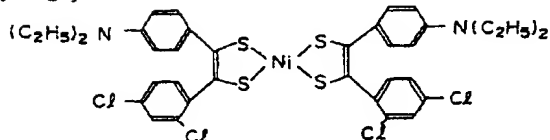
等が挙げられる。

このようなクエンチャの具体例としては、例えば、以下の構造式【Q-1】～【Q-4】のものが挙げられる。

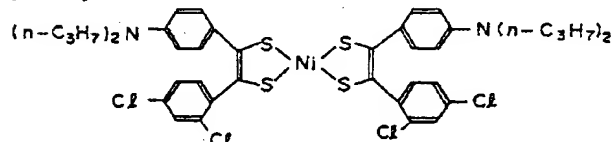
【Q-1】



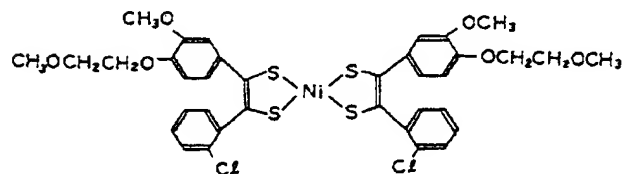
【Q-2】



【Q-3】



【Q-4】



これらのクエンチャの中でも、上記構造式【Q-1】で示されるものが、前記シアニン系色素の光劣化を防止する点で特に好ましい。このような

クエンチャは、色素の光劣化を防止し、特に脱色（再生劣化）を防止するために用いられる。このようなクエンチャは、前記色素1モルに対して、0.01～10モル程度含有される。

このようなクエンチャおよび前記シアニン系色素を含有する光吸収層12は、例えばスピンコート法等の常用手段により塗設される。塗設される光吸収層の厚さは20～2000nm程度である。なお、塗布に用いる溶媒としては、公知の種々のものが用いられ、例えば、ジアセトンアルコール、エチルセロソルブ、メチルセロソルブ、イソホロン、メタノール、テトラフルオロプロパノール、ジクロロエタン等が挙げられる。

このような光吸収層12の上には、光反射層13が設けられる。光反射層13はAu、Ag、Cu、Al等の金属から構成され、このものは真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング等の各種蒸着メッキ法で成膜される。このような光反射層13の厚さは、0.02～2.0μm程

度とされる。

このような光反射層13の上には、通常、光吸収層12と光反射層13を保護するために保護層14が設けられる。保護層14は、一般に、紫外線硬化性樹脂をスピンコートして塗設した後、紫外線を照射し、塗膜を硬化させて形成する。その他、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、シリコン樹脂、ウレタン樹脂等が保護層14の材質として用いられる。このような保護層14の厚さは、通常、0.1~100 $\mu$ m程度である。

なお、前記基板11と光吸収層12との間には、基板11を溶媒から保護するための中間層を設けても良い。また、光吸収層12と光反射層13の間には、光吸収、光反射効率を上げるための中間層を設けてもよい。

#### (作用)

本発明の光記録媒体には、一般に回転下において、記録光がパルス状に照射される。

この時、光吸収層12の一部が融解、除去されビットが形成される。

このように形成されたビットは、やはり媒体の回転下、読み出し光の反射光の差を検出することによって行われる。

#### (実施例)

以下、具体的実施例を示して本発明をさらに詳細に説明する。

光吸収層に含有される色素としては、上記本発明に用いられる色素を用い、クエンチャとしては前記〔Q-1〕を用いた。これらの色素をそれぞれ1,2-ジクロロエタンの溶媒に溶解させ、このものを直径120mmのポリオレフィン樹脂基板上に100nmの厚さに塗設した。なお、基板は予め、スパイラルグループ(グループピッチ1.6 $\mu$ m、溝幅0.6 $\mu$ m、溝深さ800 $\text{\AA}$ )が射出成形によって形成されているものを用いた。光吸収層の上にさらA<sub>u</sub>からなる光反射層を真空蒸着法で1000 $\text{\AA}$ 厚さに設けられた。さらに、この光吸収層の上にフォトリソマーの保護膜を設け、光記録媒体サンプルを作製した。

上記条件で作製した媒体サンプルに次の条件でEFM信号を記録再生した。

#### EFM信号記録条件

波長: 778nm 線速: 1.4m/s

ライトパワー: 6.5mW

リードパワー: 0.5mW

上記条件で記録した媒体から得られた再生信号(媒体半径 $r=30$ mm近辺の位置)を下記表1に示す。

表 1

$I_{top}$ (V)	$I_{1T}/I_{top}$ (V)	$I_{3T}/I_{top}$ (V)
0.508	72.4	47.4

表中、 $I_{top}$ は記録信号のうち、1T(195KHz)振幅の最も明るい部分の電位を表し、 $I_{1T}$ は記録信号のうち1T(195KHz)振幅、 $I_{3T}$ は記録信号のうち3T(585KHz)振幅を表す。

表1に示される結果より各サンプルの評価をするには、再生信号をCDフォーマットに準拠させ

るためには、表1中、

①  $I_{top}$ は上記の記録再生条件では0.4V以上必要、

②  $I_{1T}/I_{top}$ は60%以上であること、

③  $I_{3T}/I_{top}$ は30%以上、70%以下であることが必要である

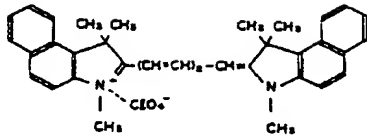
以上の観点から判断すると、本発明のサンプルは3T、11T共に、十分な信頼性がとれていることがわかる。

次いで、光劣化に対する耐久性を評価するために以下の実験を行なった。

光吸収層に含有される色素としては、前記シアニン系色素を用い、クエンチャとしては前記〔Q-1〕または下記〔Q\*〕を用い、これらをそれぞれ1,2-ジクロロエタンの溶媒に溶解させ、このものを直径120mm、厚さ1.2mmのポリオレフィン基板上に100nmの厚さに塗設した。なお、色素とクエンチャとの混合比は色素7モルに対してクエンチャ1モルとした。このようにして下記表2に示される3種の光記録媒体サンプル

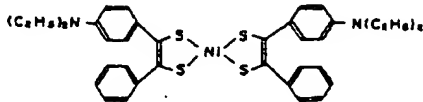
を作製した。

[D-1]

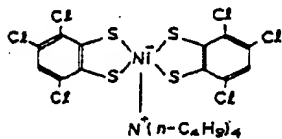


クエンチャ

[Q-1]



[Q\*]



(発明の効果)

上記の結果より本発明の効果は明らかである。

すなわち、本発明の光記録媒体は光吸収層に所定のシアニン系の色素とクエンチャを含有しているので、CD規格に合うように高い反射率がとれ、十分な変調度を有する書き込み可能な光記録媒体であることはもとより、光劣化に対する耐久性にも極めて優れた効果を奏する。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の光記録媒体の一部を切り欠いた概略斜視図、第2図は第一図の切欠部の部分拡大断面図、第3図～第5図はそれぞれ光吸収層の透過率の経時変化を示すグラフである。

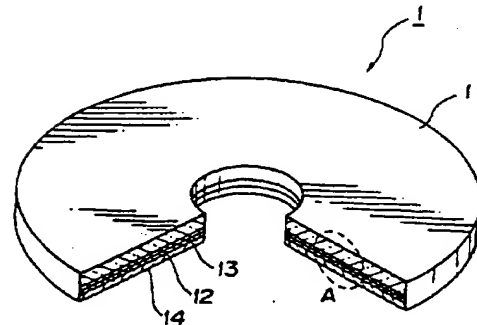
1…光記録媒体、11…光透過性基板、  
12…光吸収層、13…光反射層、14…保護層。

表 2		
サンプル No.	色 素	クエンチャ
1 (本 発 明)	D-1	Q-1
2 (比較例 1)	D-1	Q <sup>+</sup>
3 (比較例 2)	D-1	—

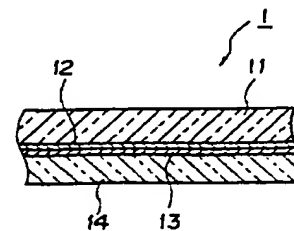
上記条件で作製した3種の媒体サンプルの光安定特性を以下の方法で評価した。

#### 評価方法

キセノンランプ光(波長400～900nm: エネルギー2.7W/スポット)を色素膜側から照射し、照射前後での透過率の変化を分光光度計で経時的に測定した。照射光により色素が劣化すると色素の光吸収が減少し、透過率が増加する。透過率の経時変化のグラフを第3図ないし第5図に示した。第3図は本発明のサンプル、第4図および第5図はそれぞれ比較例1および比較例2のサンプルである。これらのグラフによれば、本発明の色素の光劣化の防止には本発明のクエンチャが極めて良好な結果を示すことがわかる。

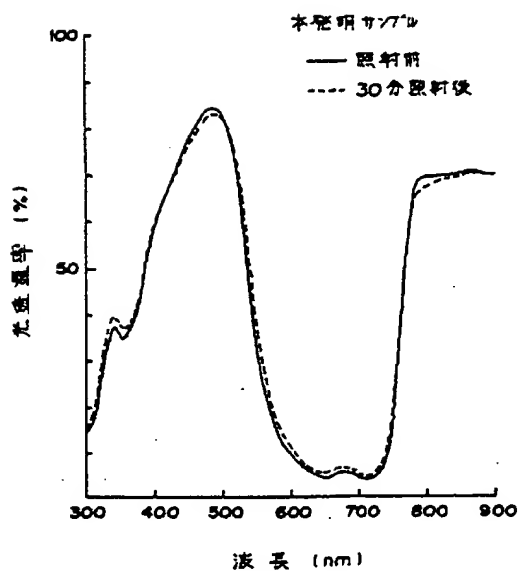


第 1 図

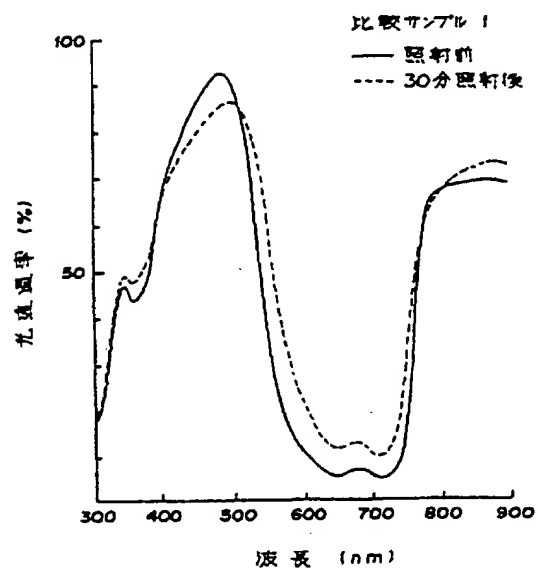


第 2 図

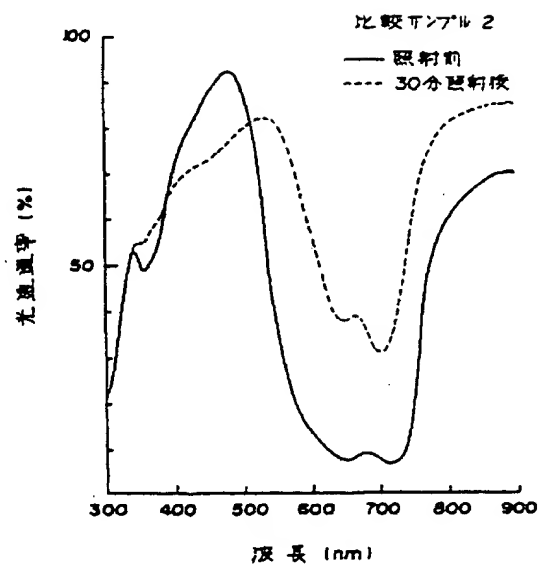
出願人代理人 石 川 康 男



第 3 図



第 4 図



第 5 図

特開平4-146189(7)

第1頁の続き

②発明者 松井 文雄 埼玉県入間郡鶴ヶ島町富士見6丁目1番1号 バイオニア  
株式会社総合研究所内